

Bibliographic Information

Biaxially oriented polyamide films with good gas-barrier property and laminated plastics containing them.

Mikami, Koichi. (Dainippon Printing Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2001), 17 pp. CODEN: JKXXAF JP 2001277417 A2 20011009 Patent written in Japanese. Application: JP 2000-90402 20000329. CAN 135:289794 AN 2001:734168 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 2001277417	A2	20011009	JP 2000-90402	20000329

Priority Application Information

JP 2000-90402	20000329
---------------	----------

Abstract

The films, useful for packaging, are manufactured by plasma chemical vapor deposition (CVD) of inorganic oxide layers on one side of a pre-dried polyamide film. Thus, a biaxially oriented nylon 6 film was dried in a vacuum oven, coated with SiO₂ by plasma CVD, further plasma-treated, and laminated with an unstretched polypropylene film by using an adhesive to give a laminate, which was made into a packaging bag showing O permeability 3.6 cm³/m²-day-atm at 23° and relative humidity 90%.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-277417

(P2001-277417A)

(43) 公開日 平成13年10月9日 (2001. 10. 9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	3 E 0 8 6
27/34		27/34	4 F 0 7 1
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D 4 F 1 0 0
C 2 3 C 16/40		C 2 3 C 16/40	4 K 0 3 0
// C 0 8 J 5/18	CFG	C 0 8 J 5/18	CFG
審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-90402(P2000-90402)

(22) 出願日 平成12年3月29日 (2000. 3. 29)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 三上 浩一

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100111659

弁理士 金山 聡

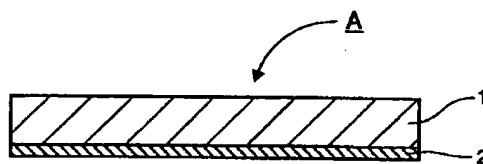
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリア性フィルムおよびそれを使用した積層材

(57) 【要約】

【課題】 酸素ガスあるいは水蒸気等に対するハイバリア性を有し、かつ、透明性に優れ、例えば、飲食品、医薬品、化粧品、化学品、その他等の種々の物品を充填包装するに有用なバリア性フィルムおよびそれを使用した積層材を提供することである。

【解決手段】 2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムの一方向の面に、プラズマ化学成膜法による無機酸化物の薄膜を設けたことを特徴とするバリア性フィルムおよびそれを使用した積層材に関するものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムの一方向面に、プラズマ化学成膜法による無機酸化物の薄膜を設けたことを特徴とするバリア性フィルム。

【請求項2】 2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムが、無機酸化物の薄膜の成膜前に脱水処理されていることを特徴とする上記の請求項1に記載するバリア性フィルム。

【請求項3】 2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムが、真空オーブンにて脱水処理されていることを特徴とする上記の請求項1～2に記載するバリア性フィルム。

【請求項4】 2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムが、絶乾状態の乾燥室にて脱水処理されていることを特徴とする上記の請求項1～2に記載するバリア性フィルム。

【請求項5】 2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムが、無機酸化物の薄膜の成膜前に脱水処理後の含水率で0.3%～0.7%（重量分率）であることを特徴とする上記の請求項1～4に記載するバリア性フィルム。

【請求項6】 無機酸化物の薄膜が、プラズマ化学成膜法による酸化珪素の薄膜からなることを特徴とする上記の請求項1～5に記載するバリア性フィルム。

【請求項7】 2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムの一方向面に、プラズマ化学成膜法による無機酸化物の薄膜を設けたことを特徴とするバリア性フィルムを構成する無機酸化物の薄膜の面に、少なくとも、ヒートシール性樹脂層を設けたことを特徴とする積層材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、バリア性フィルムおよびそれを使用した積層材に関し、更に詳しくは、透明性、酸素ガスあるいは水蒸気等に対するガスバリア性等に優れ、更に、ラミネート適性を有し、例えば、飲食品、医薬品、化粧品、化学品、その他等の種々の物品に対する充填包装適性に優れたバリア性フィルムおよびそれを使用した積層材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、飲食品、医薬品、化粧品、化学品、その他等の種々の物品を充填包装するために、種々の包装用素材が開発され、提案されている。而して、それらの中で、近年、酸素ガスあるいは水蒸気等に対するバリア性素材として、ポリエステル系樹脂フィルムあるいはポリアミド系樹脂フィルム等のプラスチック基材の表面に、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、その他等の無機酸化物を使用し、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレATING法等の物理気相成長法（PVD法）、あるいは、プラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、光化学気相成長法等の化学気相成長法（CVD法）等を利用して、その無機酸化物の蒸着膜を形成してなるバリア性フィルムが注目されている。而して、上記のバリア性フィルムは、他のプラスチ

ックフィルム、紙基材、その他の素材等と任意に積層し、種々の積層材を構成し、種々の物品を充填包装するに有用な包装用容器を製造し、今後、その需要量の拡大が大いに期待されているものである。特に、上記のバリア性フィルムは、従来のアルミニウム箔あるいはポリ塩化ビニリデン系樹脂コート膜等によるバリア性素材と比較して、焼却廃棄処理適正等に優れ、環境対応に適う素材として、種々の優れた利点を有し、注目されている素材である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記のようなバリア性フィルムにおいて、基材フィルムとしてのポリアミド系樹脂フィルムは、同じく、基材フィルムとしてのポリエステル系樹脂フィルム等と比較して、吸水率が非常に高いという問題点がある。通常、ポリエステル系樹脂フィルムは、殆ど水分を吸わないが、ポリアミド系樹脂フィルムは、相対湿度60%の環境下において飽和吸水率は、4%程度に達するという問題点があり、特に、夏場の高温下においては、より多くの水分を吸収するという問題点がある。而して、上記のようなバリア性フィルムを製造するに際し、基材フィルムとして、上記のような吸水率が高いポリアミド系樹脂フィルムを使用して成膜化すると、フィルム表面の滑り性が低下し、例えば、ロール式の化学気相成長装置では、フィルム通しの際に、滑り不良によるフィルム切れ、ロールにフィルムが絡まる等の種々の問題点が発生する。更に、吸水率が高いポリアミド系樹脂フィルムを使用して成膜化すると、真空釜内において該ポリアミド系樹脂フィルムから水分が浮きでて、これにより真空釜内の真空度を低下させ、酸素ガス、水蒸気等に対するガスバリア性に優れたバリア性フィルムを製造することが困難になるという問題点がある。また、上記のように、基材フィルムとしてのポリアミド系樹脂フィルムの表面に水分等が浮きでると、成膜ドラムと基材フィルムとしてのポリアミド系樹脂フィルムとの間に水分が発生し、該成膜ドラム上でポリアミド系樹脂フィルムが、浮いたり、あるいは、ポリアミド系樹脂フィルムに皺等が発生し、そのことを原因として、上記と同様に、酸素ガス、水蒸気等に対するガスバリア性に優れたバリア性フィルムを製造することが困難になるという問題点がある。更にまた、上記のようにポリアミド系樹脂フィルムの表面に水分等が浮きだし、また、それにより真空度等が低下したりすると、成膜時に、上記の浮きだした水分等が、例えば、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜中に進入し、その蒸着膜の特性に影響し、得られるバリア性フィルムの酸素ガス、水蒸気等に対するガスバリア性等の低下を引き起こすという問題点に繋がるものである。また、上記のように成膜ドラム上でポリアミド系樹脂フィルムが浮いたり、あるいは、ポリアミド系樹脂フィルムに皺等が発生すると、これにより、成膜時のプラズマが不安定になり、いわゆる

る、熱負け等の現象を引き起こし、得られるバリア性フィルムの酸素ガス、水蒸気等に対するガスバリア性等の低下を招くという問題点があるものである。

【0004】このため、上記のバリア性フィルムにおいては、その酸素ガスあるいは水蒸気等に対するガスバリア性を向上させるために、例えば、基材フィルムとしてのポリアミド系樹脂フィルムの表面に、予め、コロナ放電処理、グロー放電処理等の前処理を施すことにより表面を粗面化したり、あるいは、予め、ウレタン系、エステル系等の蒸着用アンカーコート剤をコーティングしてアンカーコート剤層を形成して、基材フィルムとしてのポリアミド系樹脂フィルムと蒸着膜との密着性を改善することによりガスバリア性を向上させる方法等も提案されているが、それによる効果は、それなりに期待し得るものであるが、未だ、十分に満足し得るハイバリア性を有するバリア性フィルムを製造することは困難であるというのが実状であり、更に、付言すれば、そのような操作を行うこと自体、その製造工程が増えることからその製造コストを高めるという問題点がある。例えば、ポリウレタン系の有機系アンカーコート剤を使用し、予め、これをポリアミド系樹脂フィルムの表面にコーティングしてアンカーコート剤層を形成し、次いで、該アンカーコート剤層を介して、無機酸化物の蒸着膜を形成すると、アンカーコート剤層中に含まれる残留溶剤等のために、蒸着中の真空度が低下し、更には、アンカーコート剤層自体が柔らかいために、アンカーコート剤層表面において、蒸着膜がうまく成長せず、所望どおりの蒸着膜を形成することが極めて困難であり、その結果、酸素ガスあるいは水蒸気等に対するガスバリア性に優れたバリア性包材を製造し得ないというのが実状である。そこで本発明は、酸素ガスあるいは水蒸気等に対するハイバリア性を有し、かつ、透明性に優れ、例えば、飲食品、医薬品、化粧品、化学品、その他等の種々の物品を充填包装するに有用なバリア性フィルムおよびそれを使用した積層材を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような問題点を解決すべく種々検討した結果、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムが、無機酸化物の薄膜の成膜前に脱水処理されていること、および、プラズマ化学成膜法が、比較的、可撓性、柔軟性、追従性等に富み、クラック等の発生を抑制することができる無機酸化物の薄膜を成膜し得ることに着目し、まず、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムを、例えば、真空オーブン、あるいは、絶乾状態の乾燥室等にて脱水処理し、無機酸化物の薄膜の成膜前に、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムの脱水処理後の含水率を0.3%~0.7%（重量分率）に調製し、次いで、該2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムの一方向の面に、プラズマ化学成膜法により、酸化珪素等の無機酸化物の薄膜を設けてバリア性フィルムを製造し、

更に、該バリア性フィルムの無機酸化物の薄膜面に、少なくとも、ヒートシール性樹脂層等を設けて積層材を製造し、次いで、該積層材を使用し、これを製袋して包装用容器を製造し、しかる後、該包装用容器内に内容物を充填包装し、更に、その開口部をヒートシールして包装体を製造したところ、酸化珪素等の無機酸化物の薄膜の成膜時に、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムから水分等が浮きだす現象を殆ど認められず、かつ、その影響もなく、該ポリアミド系樹脂フィルムの表面に極めて良好に酸化珪素等の無機酸化物の薄膜を成膜化することができ、しかも、該2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムと酸化珪素等の無機酸化物の薄膜との密着性に優れ、その結果、酸素ガスあるいは水蒸気等に対する極めて高いバリア性を有し、かつ、透明性に優れ、更に、ラミネート強度等にも優れ、例えば、飲食品、医薬品、化粧品、化学品、その他等の種々の物品を充填包装するに有用なバリア性フィルムおよびそれを使用した積層材を製造し得ることを見出して本発明を完成したものである。

【0006】すなわち、本発明は、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムの一方向の面に、プラズマ化学成膜法による無機酸化物の薄膜を設けたことを特徴とするバリア性フィルムおよびそれを使用した積層材に関するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】上記の本発明について以下に更に詳しく説明する。本発明にかかるバリア性フィルムおよびそれを使用した積層材の構成について、その一例を例示して図面を用いて説明すると、図1は、本発明にかかるバリア性フィルムについてその一例の層構成を示す概略的断面図であり、図2は、本発明にかかる積層材についてその一例の層構成を示す概略的断面図である。

【0008】まず、本発明にかかるバリア性フィルムAは、図1に示すように、例えば、真空オーブン、あるいは、絶乾状態の乾燥室等にて脱水処理し、無機酸化物の薄膜の成膜前に、脱水処理後の含水率を0.3%~0.7%（重量分率）に調製した2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム1の一方向の面に、プラズマ化学成膜法による無機酸化物の薄膜2を設けた構成からことを基本構造とするものである。而して、本発明において、本発明にかかるバリア性フィルムを使用した積層材Bとしては、図2に示すように、上記のように、例えば、真空オーブン、あるいは、絶乾状態の乾燥室等にて脱水処理し、無機酸化物の薄膜の成膜前に、脱水処理後の含水率を0.3%~0.7%（重量分率）に調製した2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム1の一方向の面に、プラズマ化学成膜法による無機酸化物の薄膜2を設けた構成からなるバリア性フィルムAの無機酸化物の薄膜2の面に、必要ならば、例えば、ラミネート用接着剤層、あるいは、アンカーコート剤層（図示せず）等を介して、少なくとも、ヒートシール性樹脂層3を設けた構成からことを基本構造とす

るものである。上記の例示は、その一例を例示したものであり、本発明はこれにより限定されるものではないものである。

【0009】次に、本発明において、上記のような本発明にかかるバリア性フィルムについてその製造法を説明すると、本発明にかかるバリア性フィルムの製造は、まず、防湿紙等で密閉包装されている2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム巻き取り原反フィルムから防湿紙を剥がし、次いで、その巻き取り原反フィルムを、例えば、温度、60℃～90℃位、真空度、0.03mbar～5mbar位に調製した真空オープン中に入れ、1日間～2日間位放置するか、あるいは、温度、25℃60℃位、真空度、常圧、湿度、0%～20%位に調製した乾燥室に入れ、1日間～7日間位放置して脱水処理し、無機酸化物の薄膜の成膜前に、脱水処理後の含水率を0.3%～0.7%（重量分率）に調製した2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムを製造する。次に、本発明においては、上記で脱水処理した2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムを使用し、その一方の面に、例えば、有機珪素化合物等の成膜用モノマーガスを原料とし、これと、更に、酸素ガス、更にまた、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガス、その他等を含む成膜用混合ガス組成物を調整し、該成膜用混合ガス組成物を使用して、低温プラズマ発生装置等を利用するプラズマ化学成膜法（CVD法）を用いて酸化珪素等の無機酸化物の薄膜を形成して、本発明にかかるバリア性フィルムを製造することができる。上記において、低温プラズマ発生装置としては、例えば、高周波プラズマ、パルス波プラズマ、マイクロ波プラズマ等の発生装置を使用することができ、而して、本発明においては、高活性の安定したプラズマを得るためには、高周波プラズマ方式による発生装置を使用することが望ましい。

【0010】本発明において、上記のようなプラズマ化学成膜法による無機酸化物の薄膜の形成法を利用して本発明にかかるバリア性フィルムの製造法についてその一例を例示して説明すると、図3は、本発明にかかるプラズマ化学成膜法による無機酸化物の薄膜の形成法についてその概要を示すプラズマ化学成膜装置の概略的構成図である。本発明においては、図3に示すように、まず、プラズマ化学成膜装置11の真空チャンバー12内に配置された巻き出しロール13から、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム1を繰り出す。次に、本発明において、上記で巻き出しロール13から繰り出された2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム1を、ガイドロール14等を介して所定の速度で冷却・電極ドラムからなる成膜ドラム15周面上に搬送する。次いで、本発明においては、ガス供給装置16、17、および、原料揮発供給装置18等から酸素ガス、不活性ガス、有機珪素化合物等の成膜用モノマーガス、その他等を供給し、それらからなる成膜用混合ガス組成物を調整しながら原料供給ノズル19

を通して真空チャンバー12内に上記の成膜用混合ガス組成物を導入し、そして、上記の冷却・電極ドラムからなる成膜ドラム15周面上に搬送された上記の2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム1の表面に、グロー放電プラズマ20によってプラズマを発生させて、これを照射して、酸化珪素等の無機酸化物の薄膜を製膜化する。本発明においては、その際に、冷却・電極ドラムからなる成膜ドラム15は、真空チャンバー12外に配置されている電源21から所定の電力が印加されており、また、冷却・電極ドラムからなる成膜ドラム15の近傍には、マグネット22を配置してプラズマの発生が促進されている。次いで、本発明においては、上記で酸化珪素等の無機酸化物の薄膜を形成した2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム1をガイドロール23等を介して巻き取りロール24に巻き取って、本発明にかかるバリア性フィルムを製造することができるものである。なお、図中、25は、真空ポンプを表す。上記の例示は、本発明にかかるバリア性フィルムの製造法の一例を例示するものであり、これによって本発明は限定されるものではないことは言うまでもないことである。

【0011】上記において、真空チャンバー12内を真空ポンプ25により減圧し、真空度 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-8}$ mbar位、好ましくは、真空度 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-7}$ mbar位に調製することが望ましいものである。また、原料揮発供給装置18においては、原料である有機珪素化合物を揮発させ、ガス供給装置16、17から供給される酸素ガス、不活性ガス等と混合させ、この混合ガスを原料供給ノズル19を介して真空チャンバー12内に導入されるものである。この場合、混合ガス中の有機珪素化合物の含有量は、1～40%位、酸素ガスの含有量は、10～70%位、不活性ガスの含有量は、10～60%位の範囲とすることができ、例えば、有機珪素化合物と酸素ガスと不活性ガスとの混合比を1:6:5～1:17:14程度とすることができる。一方、冷却・電極ドラムからなる成膜ドラム15には、電源21から所定の電圧が印加されているため、真空チャンバー12内の原料供給ノズル19の開口部と冷却・電極ドラムからなる成膜ドラム15との近傍でグロー放電プラズマ20が生成され、このグロー放電プラズマ20は、混合ガス中の1つ以上のガス成分から導出されるものであり、この状態において、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム1を一定速度で搬送させ、グロー放電プラズマ20によって、冷却・電極ドラムからなる成膜ドラム15周面上の2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム1の上に、酸化珪素等の無機酸化物の薄膜を形成することができるものである。なお、このときの真空チャンバー内の真空度は、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ mbar位、好ましくは、真空度 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2}$ mbar位に調製することが望ましく、また、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム1の搬送速度は、10～300m/分位、好

ましくは、50～150m/分位に調製することが望ましいものである。

【0012】また、上記のプラズマ化学気相成長装置11において、酸化珪素等の無機酸化物の薄膜の形成は、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム1の上に、プラズマ化した原料ガスを酸素ガスで酸化しながら SiO_x の形で薄膜状に形成されるので、当該形成される酸化珪素等の無機酸化物の薄膜は、緻密で、隙間の少ない、可撓性、柔軟性等に富む連続層となるものであり、従って、酸化珪素等の無機酸化物の薄膜のバリア性は、従来の真空蒸着法等によって形成される酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜と比較してはるかに高いものとなり、薄い膜厚で十分なバリア性を得ることができるものである。また、本発明においては、 SiO_x プラズマにより2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム1の表面が、清浄化され、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム1の表面に、極性基やフリーラジカル等が発生するので、形成される酸化珪素等の無機酸化物の薄膜と2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムとの密着性が高いものとなるという利点を有するものである。更に、上記のように酸化珪素等の無機酸化物の薄膜の形成時の真空度は、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ mbar位、好ましくは、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2}$ mbar位に調製することから、従来の真空蒸着法により酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を形成する時の真空度、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ mbar位に比較して低真空度であることから、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム1の原反交換時の真空状態設定時間を短くすることができ、真空度を安定しやすく、製膜プロセスが安定するものである。

【0013】本発明において、有機珪素化合物等の蒸着モノマーガスを使用して形成される酸化珪素等の無機酸化物の薄膜は、有機珪素化合物等の蒸着モノマーガスと酸素ガス等とが化学反応し、その反応生成物が、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム1の一方の面に密着し、緻密な、可撓性、柔軟性等に富む薄膜を形成するものであり、通常、一般式 SiO_x （ただし、 x は、0～2の数を表す）で表される酸化珪素を主体とする連続状の薄膜である。而して、上記の酸化珪素の薄膜としては、透明性、バリア性等の点から、一般式 SiO_x （ただし、 x は、1.3～1.9の数を表す。）で表される酸化珪素の連続膜を主体とする薄膜であることが望ましいものである。上記において、 x の値は、蒸着モノマーガスと酸素ガスのモル比、プラズマのエネルギー等により変化するが、一般的に、 x の値が小さくなればガス透過度は小さくなるが、膜自身が黄色性を帯び、透明性が悪くなる。

【0014】また、上記の酸化珪素の薄膜は、酸化珪素を主体とし、これに、更に、炭素、水素、珪素または酸素の1種類、または、その2種類以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類を化学結合等により含有する連

続膜からなることを特徴とするものである。例えば、C-H結合を有する化合物、Si-H結合を有する化合物、または、炭素単位がグラファイト状、ダイヤモンド状、フラーレン状等になっている場合、更に、原料の有機珪素化合物やそれらの誘導体を化学結合等によって含有する場合があるものである。具体例を挙げると、 CH_3 部位を持つヒドロカーボン、 SiH_3 シリル、 SiH_2 シリレン等のヒドロシリカ、 SiH_2OH シラノール等の水酸基誘導体等を挙げることができる。上記以外でも、蒸着過程の条件等を変化させることにより、酸化珪素の連続膜中に含有される化合物の種類、量等を変化させることができる。而して、上記の化合物の酸化珪素の連続膜中に含有する含有量としては、0.1～50%位、好ましくは、5～20%位が望ましいものである。上記において、含有率が、0.1%未満であると、酸化珪素の薄膜の耐衝撃性、延展性、柔軟性等が不十分となり、曲げなどにより、擦り傷、クラック等が発生し易く、高いバリア性を安定して維持することが困難になり、また、50%を越えると、バリア性が低下して好ましくないものである。更に、本発明においては、酸化珪素の薄膜において、上記の化合物の含有量が、酸化珪素の薄膜の表面から深さ方向に向かって減少させることが好ましく、これにより、酸化珪素の薄膜の表面においては、上記の化合物等により耐衝撃性等を高められ、他方、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムとの界面においては、上記の化合物の含有量が少ないために、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムと酸化珪素の薄膜との密着性が強固なものとなるという利点を有するものである。

【0015】而して、本発明において、上記の酸化珪素の薄膜について、例えば、X線光電子分光装置(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)、二次イオン質量分析装置(Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS)等の表面分析装置を用い、深さ方向にイオンエッチングする等して分析する方法を利用して、酸化珪素の薄膜の元素分析を行うことにより、上記のような物性を確認することができる。また、本発明において、上記の酸化珪素の薄膜の膜厚としては、膜厚50Å～4000Å位であることが望ましく、具体的には、その膜厚としては、100～1000Å位が望ましく、而して、上記において、1000Å、更には、4000Åより厚くなると、その膜にクラック等が発生し易くなるので好ましくなく、また、100Å、更には、50Å未満であると、バリア性の効果を奏することが困難になることから好ましくないものである。上記において、その膜厚は、例えば、株式会社理化学製の蛍光X線分析装置（機種名、RIX2000型）を用いて、ファンダメンタルパラメーター法で測定することができる。また、上記において、上記の酸化珪素の薄膜の膜厚を変更する手段としては、薄膜の体積速度を大きくすること、すなわ

ち、モノマーガスと酸素ガス量を多くする方法や蒸着する速度を遅くする方法等によって行うことができる。

【0016】次に、上記において、酸化珪素等の無機酸化物の薄膜を形成する有機珪素化合物等の蒸着用モノマーガスとしては、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、その他等を使用することができる。本発明において、上記のような有機珪素化合物の中でも、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、または、ヘキサメチルジシロキサンを原料として使用することが、その取り扱い性、形成された連続膜の特性等から、特に、好ましい原料である。また、上記において、不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス等を使用することができる。

【0017】上記の本発明において、本発明にかかるバリア性フィルムおよび積層材等を構成する2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムとしては、例えば、耐衝撃性、耐突き刺し性等に優れ、強靱性に富み、更に、無機酸化物の薄膜を保持し得る2軸延伸ポリアミド系樹脂のフィルムないしシートであればいずれのものでも使用することができる。具体的には、例えば、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン7、ナイロン11、ナイロン12、その他等の各種のポリアミド系樹脂（ナイロン）のフィルムないしシートを使用することができる。而して、上記のポリアミド系樹脂（ナイロン）のフィルムないしシートは、例えば、単層、あるいは、2層以上の共押し出し法で製膜したもの、更に、例えば、テンター方式、あるいは、チューテンター方式、あるいは、チューブラー方式等の通常の1～2軸延伸方法で1～2軸方向に延伸加工した1～2軸延伸ポリアミド系樹脂（ナイロン）のフィルムないしシートを使用することが望ましく、また、その膜厚としては、5～200 μm 位、好ましくは、10～50 μm 位が望ましい。なお、上記の2軸延伸ポリアミド系樹脂のフィルムないしシートは、必要ならば、アンカーコート剤等をコーティングして表面平滑化処理等を施すこともでき、また、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、オゾン処理、火炎処理、その他等の表面処理を任意に施すことができる。本発明においては、上記のような2軸延伸ポリアミド系樹脂（ナイロン）のフィルムないしシートを基材として使用することにより、それが有する強度、耐衝撃性、耐突き刺し性等の強靱性を利用して、それらの特性を有する積層材を製造することがで

きるものである。なお、本発明において、用途に応じて、例えば、帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、充填剤、その他等の所望の添加剤を、その透明性に影響しない範囲内で任意に添加し、それらを含む樹脂のフィルムないしシート等も使用することができる。

【0018】一般に、ポリアミド系樹脂フィルムは、他の基材と比較して、水分吸収性が極めて大きく、このため、プラズマ化学成膜法等を用いて成膜すると、大きな影響を与えるものである。特に、ポリアミド系樹脂フィルムは、夏場の高温下においては、水分吸収性が極めて大きく、その巻き取り原反フィルム等を防湿紙等で梱包しているにもかかわらず、かなりの量の水分を吸収、吸着するものである。ポリアミド系樹脂フィルムの含水率は、通常、1%から1.5%位であるが、高温下では、2%程度、ひどい場合には、3.5%近くになるものである。そのため、そのようなポリアミド系樹脂フィルムを使用し、プラズマ化学成膜法等を用いて成膜すると、夏場は、バリア性低下、成膜時のフィルムの皺、浮き等の発生が多くなり、また、プラズマが不安定になる頻度が高く、好ましいバリア性フィルムを製造することが困難になるものである。また、冬場では、含水率は、1%程度で、夏場に比較して、バリア性低下、成膜時のフィルムの皺、浮き等の発生、プラズマの不安定等は少なくなるものであるが、完全にはなくなるものではないというのが現状である。本発明においては、上記のような状況に鑑みて、成膜前に、脱水処理を施して、ポリアミド系樹脂フィルムの含水率を0.3%～0.7%に調整し、このポリアミド系樹脂フィルムを使用することにより、成膜時におけるフィルムの皺、浮き等の発生を完全になくすることができ、また、プラズマの安定化、その他等の悪影響を排除し、好ましいバリア性フィルムを製造可能とするものである。上記において、含水率が、0.3%未満であると、ポリアミド系樹脂フィルムの本来の物性と異なり、現象として乾燥し過ぎて、フィルムの柔軟性にとぼしくなり、フィルム自身が切れやすくなり、また、成膜後に大気に開放した際に、水分を多く吸収してしまうため、フィルムが膨潤し、無機酸化物の薄膜にクラック等が生じる問題が発生することから好ましくないものである。また、含水率が、0.7%を越えると、バリア性低下、成膜時のフィルムの皺、浮き等が発生し、更に、プラズマ不安定、その他等の悪影響を生じ、好ましいバリア性フィルムの製造が極めて困難になることから好ましくないものである。

【0019】次に、本発明において、本発明にかかるバリア性フィルムを使用した積層材を構成するヒートシール性樹脂層を形成するヒートシール性樹脂としては、熱によって溶融し相互に融着し得る樹脂のフィルムないしシートを使用することができ、具体的には、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、ポリプロ

ビレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテンポリマー、ポリエチレンまたはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、その他等の樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。而して、上記のフィルムないしシートは、その樹脂を含む組成物によるコーティング膜の状態でも使用することができる。その膜もしくはフィルムないしシートの厚さとしては、 $5\mu\text{m}$ ないし $300\mu\text{m}$ 位が好ましくは、更には、 $10\mu\text{m}$ ないし $100\mu\text{m}$ 位が望ましい。

【0020】なお、本発明において、上記のヒートシール性樹脂層を形成するヒートシール性樹脂としては、特に、メタロセン触媒を用いて重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体を使用することが好ましいものである。而して、上記のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体としては、例えば、二塩化ジルコニウムとメチルアルモキシランの組み合わせによる触媒等のメタロセン錯体とアルモキシランとの組み合わせによる触媒、すなわち、メタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン・ α -オレフィン共重合体を使用することができる。メタロセン触媒は、現行の触媒が、活性点が不均一でマルチサイト触媒と呼ばれているのに対し、活性点が均一であることからシングルサイト触媒とも呼ばれているものである。具体的には、三菱化学株式会社製の商品名「カーネル」、三井石油化学工業株式会社製の商品名「エボリュウ」、米国、エクソン・ケミカル(Exxon Chemical)社製の商品名「エクザクト(Exact)」¹、米国、ダウ・ケミカル(Dow Chemical)社製の商品名「アフィニティー(Affinity)」²、商品名「エンゲージ(Engage)」等のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体を使用することができる。

【0021】而して、本発明において、上記のようなメタロセン触媒を用いて重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体の樹脂としては、そのフィルムないしシート、あるいはその共重合体を含む組成物によるコーティング膜等の状態で使用することができ、それによって、最内層を構成するヒートシール性を有する樹脂のフィルムないしシートとして機能し、而して、その低温ヒートシール性により、製袋時等の後加工において、無機酸化物の薄膜等に生じるクラック等の発生を防止することが可能となるものである。その膜もしくはフィルムないし

シートの厚さとしては、 $3\mu\text{m}$ ないし $300\mu\text{m}$ 位、好ましくは、 $5\mu\text{m}$ ないし $100\mu\text{m}$ 位が望ましい。なお、本発明においては、上記のメタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン・ α -オレフィン共重合体に、更に、例えば、部分架橋エチレン-プロピレンゴム(EPDM)、エチレン-プロピレンゴム(EPR)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー(SBS)、スチレン-イソブチレン-スチレンブロックコポリマー(SIS)、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー(SEBS)等の熱可塑性エラストマーの1種ないしそれ以上を添加してなる樹脂組成物によるヒートシール性樹脂層を使用することもできる。また、本発明において、ヒートシール性樹脂層としては、例えば、線状低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン・ α -オレフィン共重合体とを使用し、これらの各々を共押し出ししてなる共押し出しフィルムからなる多層のヒートシール性樹脂層でもよいものである。

【0022】ところで、本発明において、本発明にかかる積層材としては、上記のようなヒートシール性樹脂層の他に、例えば、各種の樹脂のフィルム、紙基材、金属材料、合成紙、セロハン、その他等の包装用容器を構成する包装用素材等と任意に組み合わせて、種々の積層材を製造し、ボイルあるいはレトルト処理可能な種々の物品を充填包装するに適した積層材を製造可能とするものである。上記の樹脂のフィルムとしては、具体的には、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、酸変性ポリオレフィン系樹脂、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS系樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS系樹脂)、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロース、その他等の公知の樹脂のフィルムないしシートから任意に選択して使用することができる。本発明において、上記のフィルムないしシートは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたもの等のいずれのものでも使用することができる。また、その厚さは、任意であるが、数 μm から $300\mu\text{m}$ 位の範囲から選択して使用することができる。更に、本発明においては、フィルムないし

シートとしては、押し出し成膜、インフレーション成膜、コーティング膜等のいずれの性状の膜でもよい。また、上記において、紙基材としては、例えば、強サイズ性の晒または未晒の紙基材、あるいは純白ロール紙、クラフト紙、板紙、加工紙等の紙基材、その他等を使用することができる。上記において、紙層を構成する紙基材としては、坪量約80～600g/m²位のもの、好ましくは、坪量約100～450g/m²位のものを使用することが望ましい。また、上記において、金属素材としては、例えば、アルミニウム箔、あるいは、アルミニウム蒸着膜を有する樹脂のフィルム等を使用することができる。

【0023】次に、上記の本発明において、上記のような材料を使用して積層材を製造する方法について説明すると、かかる方法としては、通常の包装材料をラミネートする方法、例えば、ウェットラミネーション法、ドライラミネーション法、無溶剤型ドライラミネーション法、押し出しラミネーション法、Tダイ押し出し成形法、共押し出しラミネーション法、インフレーション法、共押し出しインフレーション法、その他等で行うことができる。而して、本発明においては、上記の積層を行う際に、必要ならば、例えば、コロナ処理、オゾン処理、フレイム処理、その他等の前処理をフィルムに施すことができ、また、例えば、ポリエステル系、イソシアネート系（ウレタン系）、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、有機チタン系等のアンカーコーティング剤、あるいはポリウレタン系、ポリアクリル系、ポリエステル系、エポキシ系、ポリ酢酸ビニル系、セルロース系、その他等のラミネート用接着剤等の公知のアンカーコート剤、接着剤等を使用することができる。

【0024】次に、本発明において、上記のような積層材を使用して製袋ないし製函する方法について説明すると、例えば、包装用容器がプラスチックフィルム等からなる軟包装袋の場合、上記のような方法で製造した積層材を使用し、その内層のヒートシール性樹脂層の面を対向させて、それを折り重ねるか、或いはその二枚を重ね合わせ、更にその周辺端部をヒートシールしてシール部を設けて袋体を構成することができる。而して、その製袋方法としては、上記の複合フィルムを、その内層の面を対向させて折り曲げるか、あるいはその二枚を重ね合わせ、更にその外周の周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型（ピローシール型）、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、その他等のヒートシール形態によりヒートシールして、本発明にかかる種々の形態の包装用容器を製造することができる。その他、例えば、自立性包装袋（スタンディングパウチ）等も製造することが可能であり、更に、本発明においては、上記の複合フィルムを使用してチューブ容器等も製造することができる。上記において、ヒートシー

ルの方法としては、例えば、バーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等の公知の方法で行うことができる。なお、本発明においては、上記のような包装用容器には、例えば、ワンピースタイプ、ツウピースタイプ、その他等の注出口、あるいは開閉用ジッパー等を任意に取り付けることができる。

【0025】次にまた、包装用容器として、紙基材を含む液体充填用紙容器の場合、例えば、積層材として、紙基材を積層した積層体を製造し、これから所望の紙容器を製造するブランク板を製造し、しかる後該ブランク板を使用して胴部、底部、頭部等を製函して、例えば、ブリックタイプ、フラットタイプあるいはゲーベルトップタイプの液体用紙容器等を製造することができる。また、その形状は、角形容器、丸形等の円筒状の紙缶等のいずれのものでも製造することができる。

【0026】本発明において、上記のようにして製造した包装用容器は、透明性、酸素、水蒸気等に対するガスバリア性、耐衝撃性等に優れ、更に、ラミネート加工、印刷加工、製袋ないし製函加工等の後加工適性を有し、また、バリア性膜としての無機酸化物の薄膜の剥離を防止し、かつ、その熱的クラックの発生を阻止し、その劣化を防止して、バリア性膜として優れた耐性を発揮し、例えば、飲食品、医薬品、洗剤、シャンプー、オイル、歯磨き、接着剤、粘着剤等の化学品ないし化粧品、その他等の種々の物品の充填包装適性、保存適性、その他等に優れているものである。特に、本発明にかかる積層材は、それを使用して製袋してなる包装用袋は、その開口部から、内容物を充填し、しかる後その開口部をヒートシール等により密閉して包装体を製造し、次いで、該包装体を、例えば、レトルト釜に入れ、120℃、30分間レトルト処理して、レトルト処理した（殺菌処理した）包装製品を製造することができるものである。また、本発明にかかる積層材を使用し、製袋してなる包装用袋内に、上記と同様に内容物を充填包装して包装体を製造し、これを、例えば、90℃の熱水で30分間の条件でボイル処理して、熱殺菌処理した包装製品を製造することができるものである。

【0027】

【実施例】次に、上記の本発明について実施例を挙げて更に詳しく本発明を説明する。

実施例1

(1)．基材として、厚さ15μmの2軸延伸ナイロン6フィルム（ユニチカ株式会社製）を使用し、これを、防湿紙をはがして、温度、90℃、真空度、1mbar以下の真空オーブン中にいれ、1日放置して脱水処理を行った。次いで、上記で脱水処理した2軸延伸ナイロン6フィルムをプラズマ化学成膜装置の送り出しロールに装着し、次いで、該2軸延伸ナイロン6フィルムを成膜ドラムに繰り出し、その一方の面に、下記のプラズマ化

学成膜条件で厚さ140Åの酸化珪素の薄膜を形成して、本発明にかかるバリア性フィルムを製造した。

(プラズマ化学蒸着条件)

成膜機：ロール式プラズマ化学成膜機

到達圧力： 5.0×10^{-5} mbar

成膜圧力： 7.0×10^{-2} mbar

ライン速度：20m/min

パワー：4kw

ガス量：不活性ガス300slm、酸素ガス300slm、シロキサンガス100slm

蒸着長さ：4800m

(2)．次に、上記で製造したバリア性フィルムの酸化珪素の薄膜の面を、下記の条件でプラズマ処理した。その結果、酸化珪素の薄膜表面の表面張力は、35dynから62dynになり、濡れ性が向上した。

プラズマ供給電力：3kw

プラズマガス：ヘリウム(He)と酸素(O₂)との混合ガス

(3)．次に、上記でプラズマ処理したバリア性フィルムを使用し、これをドライラミネートコーター機の一方向の送り出しロールに装着し、その酸化珪素の薄膜面に接着剤層を形成し、他方、シーラントフィルムである厚さ40μmの無延伸ポリプロピレンフィルムを使用し、これを他方の送り出しロールに装着し、しかる後その両者を下記の条件でドライラミネートして、積層材を製造した。

接着剤層：ウレタン系接着剤を使用

(主剤)ウレタン系(武田薬品工業株式会社製、商品名、タケネートA-515)

(硬化剤)イソシアネート系(武田薬品工業株式会社製、商品名、A-50)

(混合比)主剤：硬化剤=10：1

(溶剤)酢酸エチル

(塗布量)4.0g/m²(ドライ)

なお、上記で製造した積層材を使用し、その無延伸ポリプロピレンフィルムの面を対向させて重ね合わせ、次いで、その外周周辺の端部を三方シールして小袋を製造し、しかる後、開口部から調味料を充填し、次に、開口部をヒートシールして包装製品を製造した。上記の包装製品は、バリア性に優れ、長期間の使用に適するものであった。

【0028】実施例2

(1)．基材として、厚さ15μmの2軸延伸ナイロン6フィルム(ユニチカ株式会社製)を使用し、これを、防湿紙をはがして、温度、40℃、真空度、常圧、湿度、絶乾状態からなる乾燥室にいれ、1日放置して脱水処理を行った。次いで、上記で脱水処理した2軸延伸ナイロン6フィルムをプラズマ化学成膜装置の送り出しロールに装着し、次いで、該2軸延伸ナイロン6フィルムを成膜ドラムに繰り出し、その一方の面に、下記のプラ

ズマ化学成膜条件で厚さ140Åの酸化珪素の薄膜を形成して、本発明にかかるバリア性フィルムを製造した。

(プラズマ化学蒸着条件)

成膜機：ロール式プラズマ化学成膜機

到達圧力： 5.0×10^{-5} mbar

成膜圧力： 7.0×10^{-2} mbar

ライン速度：20m/min

パワー：4kw

ガス量：不活性ガス300slm、酸素ガス300slm、シロキサンガス

100slm

蒸着長さ：4800m

(2)．次に、上記で製造したバリア性フィルムの酸化珪素の薄膜の面を、下記の条件でプラズマ処理した。その結果、酸化珪素の薄膜表面の表面張力は、35dynから62dynになり、濡れ性が向上した。

プラズマ供給電力：3kw

プラズマガス：ヘリウム(He)と酸素(O₂)との混合ガス

(3)．次に、上記でプラズマ処理したバリア性フィルムを使用し、これをドライラミネートコーター機の一方向の送り出しロールに装着し、その酸化珪素の薄膜面に接着剤層を形成し、他方、シーラントフィルムである厚さ40μmの無延伸ポリプロピレンフィルムを使用し、これを他方の送り出しロールに装着し、しかる後その両者を下記の条件でドライラミネートして、積層材を製造した。

接着剤層：ウレタン系接着剤を使用

(主剤)ウレタン系(武田薬品工業株式会社製、商品名、タケネートA-515)

(硬化剤)イソシアネート系(武田薬品工業株式会社製、商品名、A-50)

(混合比)主剤：硬化剤=10：1

(溶剤)酢酸エチル

(塗布量)4.0g/m²(ドライ)

なお、上記で製造した積層材を使用し、その無延伸ポリプロピレンフィルムの面を対向させて重ね合わせ、次いで、その外周周辺の端部を三方シールして小袋を製造し、しかる後、開口部から調味料を充填し、次に、開口部をヒートシールして包装製品を製造した。上記の包装製品は、バリア性に優れ、長期間の使用に適するものであった。

【0029】比較例1

(1)．基材として、厚さ15μmの2軸延伸ナイロン6フィルム(ユニチカ株式会社製)を使用し、これを、脱水処理しないでそのまま、プラズマ化学成膜装置の送り出しロールに装着し、次いで、該2軸延伸ナイロン6フィルムを成膜ドラムに繰り出し、その一方の面に、上記の実施例1と同様にして、下記のプラズマ化学成膜条件で厚さ140Åの酸化珪素の薄膜を形成して、バリア

性フィルムを製造した。

(プラズマ化学蒸着条件)

成膜機：ロール式プラズマ化学成膜機

到達圧力： 5.0×10^{-5} mbar

成膜圧力： 7.0×10^{-2} mbar

ライン速度：20 m/min

パワー：4 kw

ガス量：不活性ガス300 s l m、酸素ガス300 s l m、シロキサンガス100 s l m

蒸着長さ：4800 m

(2)．次に、上記で製造したバリア性フィルムの酸化珪素の薄膜の面を、下記の条件でプラズマ処理した。その結果、酸化珪素の薄膜表面の表面張力は、35 dyn から62 dyn になり、濡れ性が向上した。

プラズマ供給電力：3 kw

プラズマガス：ヘリウム (He) と酸素 (O_2) との混合ガス

(3)．次に、上記でプラズマ処理したバリア性フィルムを使用し、これをドライラミネートコーター機の一方向の送り出しロールに装着し、その酸化珪素の薄膜面に接着剤層を形成し、他方、シーラントフィルムである厚さ40 μ m の無延伸ポリプロピレンフィルムを使用し、これを他方の送り出しロールに装着し、しかる後その両者を下記の条件でドライラミネートして、積層材を製造した。

接着剤層：ウレタン系接着剤を使用

(主剤) ウレタン系 (武田薬品工業株式会社製、商品名、タケネートA-515)

(硬化剤) イソシアネート系 (武田薬品工業株式会社製、商品名、A-50)

(混合比) 主剤：硬化剤=10:1

(溶剤) 酢酸エチル

(塗布量) 4.0 g/m² (ドライ)

【0030】比較例2

(1)．基材として、厚さ15 μ m の2軸延伸ナイロン6フィルム (ユニチカ株式会社製) を使用し、これを、防湿紙をはがして、40℃、90%の恒温室にいれ、1週間放置した。次いで、上記で処理した2軸延伸ナイロン6フィルムをプラズマ化学成膜装置の送り出しロールに装着し、次いで、該2軸延伸ナイロン6フィルムを成膜ドラムに繰り出し、その一方の面に、下記のプラズマ化学成膜条件で厚さ140 Å の酸化珪素の薄膜を形成して、本発明にかかるバリア性フィルムを製造した。

(プラズマ化学蒸着条件)

成膜機：ロール式プラズマ化学成膜機

到達圧力： 5.0×10^{-5} mbar

成膜圧力： 7.0×10^{-2} mbar

ライン速度：20 m/min

パワー：4 kw

ガス量：不活性ガス300 s l m、酸素ガス300 s l

m、シロキサンガス100 s l m

蒸着長さ：4800 m

(2)．次に、上記で製造したバリア性フィルムの酸化珪素の蒸着薄膜の面を、下記の条件でプラズマ処理した。その結果、酸化珪素の蒸着薄膜表面の表面張力は、35 dyn から62 dyn になり、濡れ性が向上した。プラズマ供給電力：3 kw

プラズマガス：ヘリウム (He) と酸素 (O_2) との混合ガス

(3)．次に、上記でプラズマ処理したバリア性フィルムを使用し、これをドライラミネートコーター機の一方向の送り出しロールに装着し、その酸化珪素の蒸着薄膜面に接着剤層を形成し、他方、シーラントフィルムである厚さ40 μ m の無延伸ポリプロピレンフィルムを使用し、これを他方の送り出しロールに装着し、しかる後その両者を下記の条件でドライラミネートして、積層材を製造した。

接着剤層：ウレタン系接着剤を使用

(主剤) ウレタン系 (武田薬品工業株式会社製、商品名、タケネートA-515)

(硬化剤) イソシアネート系 (武田薬品工業株式会社製、商品名、A-50)

(混合比) 主剤：硬化剤=10:1

(溶剤) 酢酸エチル

(塗布量) 4.0 g/m² (ドライ)

【0031】実験例1

上記の実施例1～2、および、比較例1～2で製造した各バリア性フィルム、について、下記のデータを、夏場 (高温下)、および、冬場 (低温下) にて実施し、各6回テストして測定した。

(1)．酸素透過度の測定

これは、バリア性フィルムについて、温度23℃、湿度90%RHの条件で、米国、モコン (MOCON) 社製の測定機 (機種名、オクストラン (OXTRAN)) にて測定した。

(2)．水蒸気透過度の測定

これは、バリア性フィルムについて、温度40℃、湿度90%RHの条件で、米国、モコン (MOCON) 社製の測定機 (機種名、パーマトラン (PERMATRAN)) にて測定した。

(3)．穴検査

これは、バリア性フィルムについて、オムロン株式会社製の穴検査装置でフィルムに形成される貫通穴数を測定した。

(4)．脱水処理後の水分量

これは、脱水処理後の2軸延伸ナイロン6フィルムについて、平沼産業株式会社製の微量水分測定器を用いて、カールフィsher法にて水分量を測定した。

(5)．蒸着中のプラズマ状態の観察

これは、目視とパワーサプライ出力結果のロギングデー

タで状態を判断して測定した。

【0032】

上記の測定結果について、下記の表1～9に示す。

(表1)

(1) . 酸素透過度、夏場

	酸素透過度 (cc/m ² ・day・atm)			
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
1回目	3.5	4.4	5.1	6.8
2回目	2.9	3.6	4.6	7.7
3回目	4.1	3.6	6.2	7.3
4回目	3.3	4.2	5.6	8.1
5回目	3.2	3.6	6.6	8.2
6回目	4.4	4.7	4.8	7.6
平均	3.6	4.0	5.5	7.6

【0033】

(表2)

(2) . 酸素透過度、冬場

	酸素透過度 (cc/m ² ・day・atm)			
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
1回目	3.4	2.9	4.1	6.6
2回目	2.7	3.1	3.3	6.6
3回目	2.5	3.7	3.5	7.0
4回目	3.9	3.3	3.6	5.9
5回目	2.9	3.7	3.2	6.7
6回目	2.8	2.6	3.1	7.4
平均	3.0	3.2	3.5	6.7

【0034】

(表3)

(3). 水蒸気透過度、夏場

	酸素透過度 [cc/m ² · day · atm]			
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
1回目	9.8	12.1	13.2	20.2
2回目	11.0	11.4	14.2	19.4
3回目	10.3	9.9	14.4	16.4
4回目	10.7	11.1	14.5	18.8
5回目	10.5	10.7	13.5	19.9
6回目	8.9	11.0	15.0	18.6
平均	10.2	11.0	14.1	18.9

【0035】

(表4)

(4). 水蒸気透過度、冬場

	酸素透過度 [cc/m ² · day · atm]			
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
1回目	11.1	11.9	10.7	19.9
2回目	10.7	11.8	12.1	20.7
3回目	9.9	12.1	11.8	18.9
4回目	11.0	9.9	12.0	20.1
5回目	10.2	10.9	11.5	19.6
6回目	10.2	10.6	13.0	19.3
平均	10.5	11.2	11.9	19.8

【0036】

(表5)

(5). 穴検査、夏場

	穴 (個/1lot)			
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
1回目	0	0	1	2
2回目	0	0	0	1
3回目	0	0	0	0
4回目	0	0	0	1
5回目	0	0	1	1
6回目	0	0	0	1
平均	0	0	0.3	1

【0037】

(表6)

(6). 穴検査、冬場

	穴 (個/1lot)			
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
1回目	0	0	0	1
2回目	0	0	0	0
3回目	0	0	1	2
4回目	0	0	0	1
5回目	0	0	0	2
6回目	0	0	0	2
平均	0	0	0.2	1.3

【0038】

(表7)

(7) . 水分量、夏場

	水分量〔 % 〕			
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
1回目	0.45	0.44	1.87	2.70
2回目	0.41	0.43	1.68	2.78
3回目	0.42	0.43	1.78	2.91
4回目	0.39	0.50	1.80	2.79
5回目	0.41	0.45	1.76	2.84
6回目	0.42	0.40	1.86	2.83
平均	0.42	0.44	1.79	2.81

【0039】

(表8)

(8) . 水分量、冬場

	水分量〔 % 〕			
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
1回目	0.41	0.42	1.33	2.66
2回目	0.38	0.41	1.51	2.76
3回目	0.38	0.43	1.22	2.65
4回目	0.44	0.41	1.54	2.89
5回目	0.38	0.45	1.34	2.51
6回目	0.40	0.42	1.50	2.65
平均	0.40	0.42	1.41	2.69

【0040】

(表9)

(9). プラズマ状態 (目視)

	夏場		冬場	
	皺状態	プラズマ状態	皺状態	プラズマ状態
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
比較例1	×	×	△	○
比較例2	××	××	××	××

上記の表において、皺状態の欄中、○は、皺なし、△は、皺少し発生、×は、皺発生、××は、皺多く発生を意味する。また、上記の表において、プラズマ状態の欄中、○は、安定、×は、不安定、××は、かなり不安定を意味する。

【0041】(10). プラズマ状態

実施例1～2、および、比較例1～2のものについて、夏場6回、冬場6回を測定したが、夏場1回目のプラズマ状態をEP加電圧値データをグラフ化したもの(ロギングデータ)を、図4、図5、図6、および、図7に示す。

【0042】上記の測定結果から明らかなように、本発明において、成膜前に脱水処理すると、バリア性が向上することを確認できた。これは、成膜中に、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム(成膜面)から水分脱ガスが抑制されるために、成膜分子被膜形成阻害がなかったことによるものである。また、本発明において、成膜前に脱水処理すると、皺の発生がなくなり、また、プラズマが安定することを確認できた。これは、成膜中に、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム(裏面、非成膜面)からの水分脱ガスが抑制されるために、フィルムの浮きおよび皺の発生がなくなり、プラズマが安定したことによるものである。以上のように、本発明において、成膜前に、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムに脱水処理を施すと、バリア性およびプラズマ安定等に効果があることを確認できた。

【0043】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明は、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムが、無機酸化物の薄膜の成膜前に脱水処理されていること、および、プラズマ化学成膜法が、比較的、可撓性、柔軟性、追従性に富み、クラック等の発生を抑制することができる無機酸化物の薄膜を成膜し得ることに着目し、まず、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムを、例えば、真空オーブン、あるいは、絶乾状態の乾燥室等にて脱水処理し、

無機酸化物の薄膜の成膜前に、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムの脱水処理後の含水率を0.3%～0.7%(重量分率)に調製し、次いで、該2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム的一方の面に、プラズマ化学成膜法により、酸化珪素等の無機酸化物の薄膜を設けてバリア性フィルムを製造し、更に、該バリア性フィルムの無機酸化物の薄膜面に、少なくとも、ヒートシール性樹脂層等を設けて積層材を製造し、次いで、該積層材を使用し、これを製袋して包装用容器を製造し、しかる後、該包装容器内に内容物を充填包装し、更に、その開口部をヒートシールして包装体を製造して、酸化珪素等の無機酸化物の薄膜の成膜時に、2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムから水分等が浮きだす現象を殆ど認められず、かつ、その影響もなく、該ポリアミド系樹脂フィルムの表面に極めて良好に酸化珪素等の無機酸化物の薄膜を成膜化することができ、しかも、該2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムと酸化珪素等の無機酸化物の薄膜との密着性に優れ、その結果、酸素ガスあるいは水蒸気等に対する極めて高いバリア性を有し、かつ、透明性に優れ、更に、ラミネート強度等にも優れ、例えば、飲食品、医薬品、化粧品、化学品、その他等の種々の物品を充填包装するに有用なバリア性フィルムおよびそれを使用した積層材を製造し得ることができるというものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかるバリア性フィルムについてその一例の層構成を示す概略的断面図である。

【図2】本発明にかかるバリア性フィルムを使用した積層材についてその一例の層構成を示す概略的断面図である。

【図3】本発明にかかるバリア性フィルムの製造法についてその一例を例示するプラズマ化学成膜装置の概略的構成図である。

【図4】バリア性フィルムについてプラズマ状態(ロギングデータ)を示すグラフである。

【図5】バリア性フィルムについてプラズマ状態(ロギ

ングデータ)を示すグラフである。

【図6】バリア性フィルムについてプラズマ状態(ロギングデータ)を示すグラフである。

【図7】バリア性フィルムについてプラズマ状態(ロギングデータ)を示すグラフである。

【符号の説明】

A バリア性フィルム

B 積層材

1 2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム

2 無機酸化物の薄膜

3 ヒートシール性樹脂層

11 プラズマ化学成膜装置

12 真空チャンバー

13 巻き出しロール

14 ガイドロール

15 成膜ドラム

16、17、18 原料揮発供給装置

19 原料供給ノズル

20 グロー放電プラズマ

21 電源

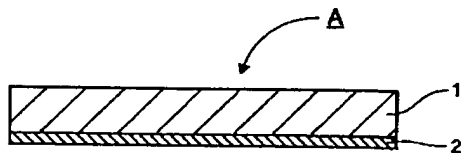
22 マグネット

23 ガイドロール

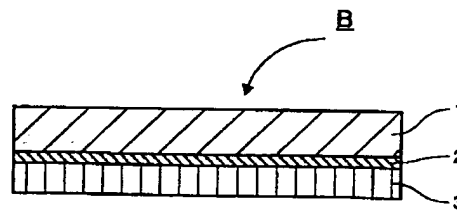
24 巻き取りロール

25 真空ポンプ

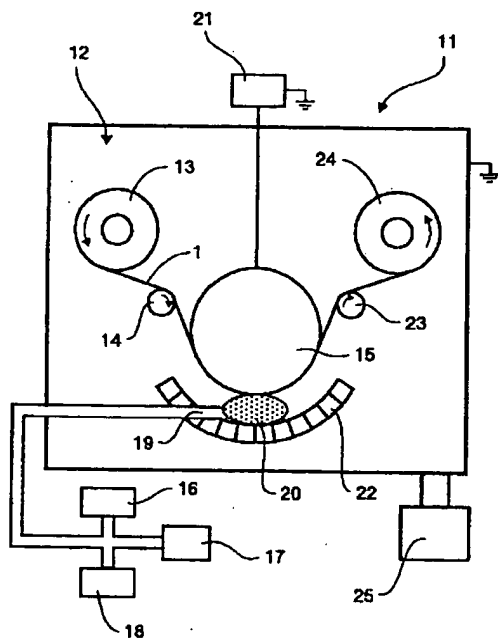
【図1】



【図2】

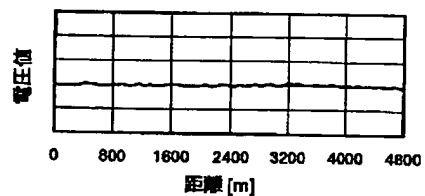


【図3】



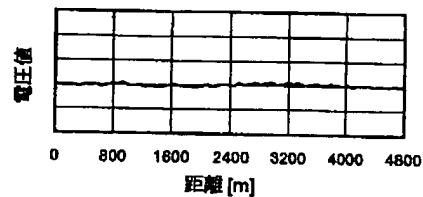
【図4】

実施例1(電圧値)

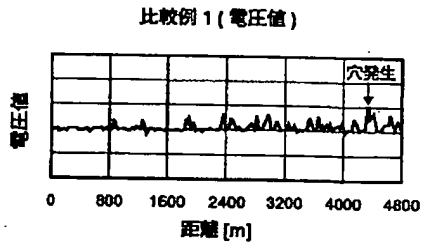


【図5】

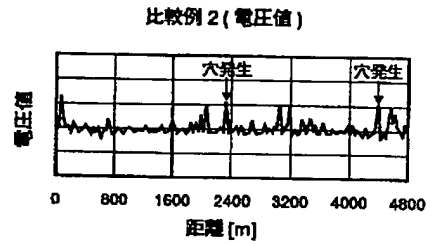
実施例2(電圧値)



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 08 L 77:00

識別記号

F I
C 08 L 77:00

テーマコード (参考)

Fターム(参考) 3E086 AB02 BA04 BA15 BA33 BA40
BB02 BB05 BB22 CA01 CA28
CA29 CA35 DA08
4F071 AA54 AB18 AB26 AF10Y
AG12 AG16 AG31 AG34 AH04
AH05 BB08 BC01 BC12
4F100 AA00B AA20B AK07 AK46A
AK51G AR00C BA02 BA03
BA10A BA10C CB00 EH66B
EJ38A EJ59B EJ61B EJ68B
GB15 GB23 GB66 JB20B
JD01 JD03 JD04 JK06 JK13
JK14 JK17 JL12C JM02B
JN01
4K030 AA06 AA14 BA44 CA07 CA12
DA02 FA01 LA11